

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/49402 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B01D 67/00, 69/02, B26F 1/31, B23K 26/00

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/EP00/13406

(22) Date de dépôt international:  
29 décembre 2000 (29.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/16655 29 décembre 1999 (29.12.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): **UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN** [BE/BE]; 1, place de l'Université, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE). **UNIVERSITE LOUIS PASTEUR** [FR/FR]; 4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (FR).

(72) Inventeurs; et

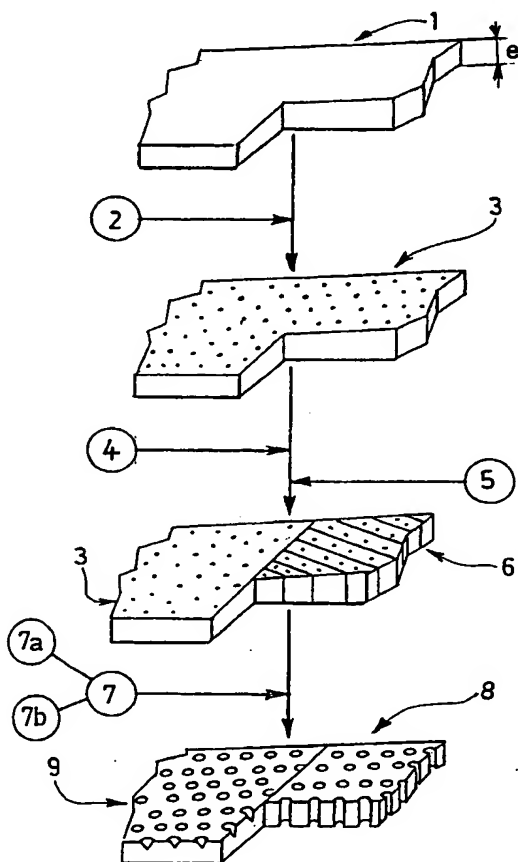
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): **FERAIN, Etienne** [BE/BE]; 78, rue du Brocqueroey, B-7050 Masnuy Saint Jean (BE). **LEGRAS, Roger** [BE/BE]; 6, rue des Bourgmestres, B-4280 Lens-Saint-Remy (BE). **OUNADJELA, Kamel** [FR/FR]; 22, avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

(74) Mandataire: **BOUJU DERAMBURE BUGNION**; 52, rue de Monceau, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CREATING PORES IN A POLYMER MATERIAL

(54) Titre: PROCEDE DE CREATION DE PORES DANS UN MATERIAU POLYMERRE



(57) Abstract: The invention relates to a method for creating nanoscale pores in a sheet polymer material (1), comprising an ionic bombardment (2), followed by chemical etching (7). The invention is characterized in that the method comprises a global heat treatment step (4) and a step in which the polymer film is selectively irradiated (5), these steps taking place after the ionic bombardment (2) and before the chemical etching (7). The invention also relates to microporous membranes obtained using this method.

(57) Abrégé: L'invention est relative à un procédé de création de pores de tailles nanométriques à micrométriques dans un matériau polymère en feuille (1) comprenant un bombardement ionique (2) suivi d'une attaque chimique (7), caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement thermique global (4) et une étape d'irradiation sélective (5) du film polymère qui ont lieu après le bombardement ionique (2) et avant l'attaque chimique (7). L'invention se rapporte également aux membranes microporeuses obtenues par ledit procédé.

WO 01/49402 A1



(81) État désigné (*national*): US.

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE DE CREATION DE PORES DANS UN MATERIAU POLYMERE

5 L'invention se rapporte à un procédé de création de pores dans un matériau polymère en feuilles ou une couche polymère telle qu'un film mince d'épaisseur égale à une centaine de nanomètres, préalablement déposée sur un support métallique.

10 L'invention se rapporte plus particulièrement à un procédé de création de pores de taille nanométrique à micrométrique dans un matériau polymère tel que du polycarbonate en feuilles ou tout autre matériau équivalent ainsi qu'à l'utilisation de telles feuilles microporeuses, notamment pour la réalisation de membranes de filtration ou pour la connexion de filaments à un circuit électronique  
15 préalablement écrit sur un support.

L'invention se rapporte également aux membranes microporeuses obtenues par ledit procédé, les membranes pouvant présenter des zones de porosité de l'ordre de 10µm de diamètre.

20 On connaît déjà, dans l'art antérieur, différents procédés de création de pores de faible section dans des feuilles de matériau polymère, par exemple en vue de l'élaboration de membranes microporeuses pour l'épuration ou le filtrage de fluides industriels ou biologiques, ou pour le traitement des eaux.

25 Ces procédés peuvent être regroupés selon trois grands types :

- un premier type de procédé, mécanique, comprenant au moins une étape d'estampage, tel que décrit par exemple dans le document US-A- 4 652 412 ;
- 30 - un deuxième type de procédé, comprenant au moins une irradiation au laser infra rouge CO<sub>2</sub> ou NdYAG, ou au laser pulsé, tels que décrit par exemple dans les documents US-A- 4 923 608, US-A- 3 742 182, WO-A- 98 30317 ;
- un troisième type de procédé, comprenant au moins une irradiation  
35 ionique suivie d'une attaque chimique.

Le procédé selon l'invention de création de pores dans un matériau tel que polycarbonate en feuille appartient au troisième type général présenté ci-dessus.

- 5 Pour ce type de procédé de création de pores, en vue de la réalisation de membranes de filtration, on peut se reporter par exemple aux documents suivants : DE-A- 4 319 610, US-A- 5 234 538, US-A- 3 713 921.

10 Le document US-A- 4 956 219, issu de la demanderesse, décrit un procédé de création de pores dans un matériau choisi parmi le groupe comprenant les polyesters saturés tels que polytéréphtalate d'éthylène, les polyesters d'acide carbonique tels que polycarbonate élaboré à partir de bis-phénol A (Bis (hydroxy-4 phénol)-2,2 propane), les polyéthers aromatiques, les polysulfones, les polyoléfines, les acétates de cellulose et nitrates de cellulose.

15

Le matériau est bombardé par un faisceau d'ions issus de préférence de gaz rares tel que l'argon, d'énergie voisine de 2MeV par nucléon, la densité d'ions traversant le film polymère étant comprise entre  $10^4$  et  $10^{13}$  ions par centimètre carré.

20

De tels faisceaux peuvent être obtenus par des accélérateurs de particules tels que cyclotrons à secteurs séparés.

25 Le matériau se présente sous forme d'une bande défilant sensiblement perpendiculairement au faisceau d'ions, l'épaisseur de la bande étant de l'ordre de quelques microns à 100 microns, la largeur de la bande étant comprise entre 5 et 150 centimètres.

30

Par déflexion magnétique, le faisceau d'ions effectue un balayage sinusoïdal, chaque portion de la bande étant bombardée à plusieurs reprises de sorte qu'une densité homogène de pores est obtenue sur toute la bande de matériau traitée.

Après bombardement, la bande de matériau est soumise éventuellement à un rayonnement ultra violet (UV).

5 Après ce traitement UV ou directement après bombardement ionique, un traitement chimique est effectué dans une solution corrosive en présence d'un solvant organique.

Ainsi, par exemple, la bande de matériau est plongée dans une solution de soude caustique en présence de méthanol, d'éthanol ou d'isopropanol.

10

Le bombardement ionique et/ou le traitement chimique peuvent être réalisés en continu, éventuellement l'un directement à la suite de l'autre, la bande de matériau ayant défilé en regard du faisceau étant entraînée en continu dans la solution corrosive.

15

Après neutralisation, rinçage et séchage, une bande continue de matériau polymère microporeux est obtenue.

20 Le document US-A- 3 852 134 décrit un procédé de bombardement ionique de film en polycarbonate de moins de vingt microns d'épaisseur, suivi d'une exposition à un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 4000 Angströms, sous oxygène, avant première attaque chimique, recuit et seconde attaque chimique en vue d'obtenir des pores de diamètres compris entre 1000 et 100 000 Angströms.

25

Les procédés d'attaque préférentielle selon des directions définies par des défauts de structure moléculaire issus d'un bombardement ionique permettent d'élaborer des membranes filtrantes de qualité supérieure à celles des membranes issues d'autres procédés tels qu'estampage ou traitement laser.

30 Toutefois, le contrôle de la densité, de la forme et de la taille des pores obtenus reste délicat.

Ainsi, par exemple, il existe une probabilité qu'un ou plusieurs pores traversent complètement la membrane ce qui, dans certaines applications, peut être préjudiciable.

5 Pour diminuer ce risque, un procédé de bombardement sur les deux faces de la membrane est proposé dans le document US-A- 4 855 049. Ce procédé conduit toutefois à un comportement hydromécanique défavorable dans certains cas, du fait de la grande tortuosité obtenue pour les passages de fluide.

10 Il a été constaté par ailleurs que les pores sont de diamètre variable de la surface vers le cœur de la membrane, présentant ainsi une forme de « cigares » (pour les membranes en polycarbonate, voir Schönenberger *et. Al*, J.Phys.Chem. B101, p. 5497-5505, 1997).

15 Ceci gêne notamment une bonne prédiction des propriétés de ces membranes au seul vu de leur surface, par exemple au microscope électronique à balayage.

L'origine de cette forme des pores reste discutée.

20 Le document US-A- 3 713 921 présente l'emploi d'un surfactant ajouté au réactif d'attaque pour atténuer ces variations de forme et de dimension transversale des pores.

25 Certains auteurs invoquent une influence de l'épaisseur de la membrane et un contrôle imparfait des conditions d'attaque pour expliquer la forme en « cigares » des pores.

30 L'invention se rapporte à un procédé de création de pores dans un matériau polymère en feuille, tel que polycarbonate ou tout autre matériau équivalent, ledit procédé permettant l'obtention de zones poreuses de tailles et formes contrôlables, ces zones étant réparties selon des densités et des localisations également contrôlables.

Selon un mode de réalisation, le procédé permet en outre, au sein desdites zones, la formation de pores de forme générale cylindrique, sans variation notable de diamètre moyen de ces pores dans l'épaisseur des feuilles de matériau polymère traitées.

5

L'invention concerne également les membranes microporeuses élaborées à partir desdites feuilles de matériau polymère traitées.

10

L'invention se rapporte, selon un premier aspect à un procédé permettant la création de pores de taille nanométrique à micrométrique dans un matériau polymère en feuille mince pouvant être supportée, comprenant un bombardement ionique suivi d'une attaque chimique, ledit procédé comprenant une étape de traitement thermique global assurant une désactivation partielle des traces formées dans le matériau polymère par le bombardement ionique, et

15

une étape d'irradiation sélective du film polymère, étapes qui ont lieu après le bombardement ionique et avant l'attaque chimique.

Dans un autre mode de réalisation, le traitement thermique global et l'irradiation sélective du matériau polymère bombardé sont effectués simultanément.

20

Dans un mode de réalisation, l'irradiation sélective est effectuée après le traitement thermique du matériau polymère bombardé.

Dans un autre mode de réalisation, l'irradiation sélective est effectuée à l'aide d'une source UV et au travers d'un masque.

25

Dans un autre mode de réalisation, l'irradiation sélective est effectuée à l'aide d'un faisceau laser UV.

30

Selon une réalisation particulière, une étape de pré-attaque du matériau polymère est effectuée préalablement au bombardement ionique, cette pré-attaque réduisant l'épaisseur de la feuille de matériau polymère.

Le matériau polymère est choisi parmi le groupe comprenant les polyesters saturés tels que polytéréphtalate d'éthylène, les polyesters d'acide carbonique tels que polycarbonate élaboré à partir de bis-phénol A (Bis (hydroxy-4 phénol)-2,2 propane), les polyéthers aromatiques, les polysulfones, les polyoléfines, les  
5 acétates de cellulose et nitrates de cellulose.

La feuille de matière polymère présente initialement, et notamment avant pré-attaque éventuelle, une épaisseur comprise entre quelques microns et une  
centaine de microns.

10

La pré-attaque, est conduite, jusqu'à l'ablation d'une épaisseur comprise entre 0,5 microns et 3 microns environ sur chaque face de ladite feuille.

15

Selon une réalisation particulière, le matériau polymère est un polycarbonate amorphe de 25 microns d'épaisseur environ avant pré-attaque.

Selon une autre réalisation particulière, le matériau polymère est un polycarbonate cristallin de 10 microns d'épaisseur environ.

20

Le bombardement ionique est effectué par un faisceau d'ions issus de préférence de gaz rares tel que l'argon, d'énergie voisine de 2MeV par nucléon, le faisceau ayant une intensité comprise entre  $10^6$  et  $10^{13}$  ions par seconde.

25

Dans un mode de réalisation, l'attaque chimique est dite lente et est effectuée dans un bain contenant de la soude caustique à 0,5N en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C, durant environ 260 mn.

30

Dans un autre mode de réalisation, l'attaque chimique est dite rapide et est effectuée dans un bain contenant de la soude caustique à 2N, en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C, durant environ 30 mn.

Le bain d'attaque chimique comprend, dans une réalisation, un solvant organique choisi parmi le groupe comprenant le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol.

L'attaque chimique est effectuée en présence d'un surfactant.

Les films microporeux obtenus après attaque chimique sont lavés jusqu'à  
5 neutralisation du pH, rincés et séchés.

Le lavage des films microporeux est réalisé dans une solution aqueuse d'acide  
acétique à 15% environ, à une température d'environ 70°C durant environ 15  
minutes ; puis dans de l'eau déminéralisée, à une température d'environ 70°C,  
10 durant environ 15 minutes et plus, jusqu'à obtention d'un pH neutre.

Le procédé permettant la création de pores décrit ci-dessus est effectué en  
continu.

15 L'invention se rapporte, selon un deuxième aspect, à un film microporeux en  
matériau polymère élaboré par mise en œuvre du procédé présenté ci-dessus.

Le film microporeux est utilisé comme matrice en vue de l'élaboration de  
filaments micrométriques en métal ou en polymère.

20 D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la  
description suivante de modes de réalisation, description qui va être effectuée  
en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un diagramme schématique représentant les étapes  
25 successives d'un procédé de création de pores dans un matériau polymère en  
feuille, selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 est un diagramme schématique représentant les étapes  
successives d'un procédé de fabrication de filaments métalliques, procédé de  
fabrication utilisant le matériau polymère en feuille traité conformément au  
procédé de création de pores tel que schématisé en figure 1 ;
- 30 - la figure 3 est un diagramme schématique représentant les étapes  
successives d'un procédé de fabrication de filaments en polymère, procédé de  
fabrication utilisant le matériau polymère en feuille traité conformément au  
procédé de création de pores tel que schématisé en figure 1.

On se rapporte tout d'abord à la figure 1.

Le procédé de création de pores dans un film polymère initial 1, tel que schématisé en figure 1, comprend quatre étapes successives :

- un bombardement ionique 2 du film 1, produisant un film bombardé 3 ;
- un traitement thermique global 4 du film bombardé 3 ;
- une irradiation sélective 5 du film bombardé 3 produisant un film irradié 6 ;
- une attaque chimique 7 du film irradié 6.

10

Le film polymère initial 1 peut être élaboré en un matériau choisi parmi le groupe comprenant les polyesters saturés tels que polytéréphtalate d'éthylène, les polyesters d'acide carbonique tels que polycarbonate élaboré à partir de bis-phénol A (Bis (hydroxy-4 phénol)-2,2 propane), les polyéthers aromatiques, les polysulfones, les polyoléfines, les acétates de cellulose et nitrates de cellulose.

15

Dans la suite de la description, seuls seront décrits les résultats obtenus avec du polycarbonate.

20

Deux grades de polycarbonate élaborés à partir de bis-phénol A seront considérés : un polycarbonate cristallin (dit PCc par la suite, à fins de simplification) et un polycarbonate amorphe (dit PCa par la suite).

25

Comme PCc, un film de 10 microns d'épaisseur, vendu sous la marque Makrofol <sup>TM</sup> par la société BAYER est utilisé dans les exemples ci-dessous détaillés. Ce film Makrofol <sup>TM</sup> est élaboré par moulage, cristallisation et étirement longitudinal.

30

Comme PCa, un film de 25 microns d'épaisseur, vendu sous la marque Lexan <sup>TM</sup> par la société GENERAL ELECTRIC est utilisé dans les exemples ci-dessous détaillés. Ce film Lexan <sup>TM</sup> comprend des cristallites de taille si faible qu'il est d'une très haute transparence en lumière naturelle.

Dans certains modes de réalisation particuliers, une pré-attaque du film est réalisée avant bombardement ionique.

Le bombardement ionique 2 est effectué, dans un mode de réalisation, par un faisceau d'ions issus de préférence de gaz rares tel que l'argon, d'énergie voisine de 2MeV par nucléon, le faisceau ayant une intensité comprise entre  $10^6$  et  $10^{13}$  ions par seconde.

De tels faisceaux peuvent être obtenus par des accélérateurs de particules tels que cyclotrons à secteurs séparés.

Le film à bombarder, pré-attaqué ou non, se présente, dans un mode de réalisation, sous forme d'une bande défilant sensiblement perpendiculairement au faisceau d'ions, l'épaisseur (e) de la bande étant de l'ordre de quelques centaines de nm à 100 microns, la largeur de la bande étant comprise entre 5 et 150 centimètres.

Dans un autre mode de réalisation, le film polymère, d'une épaisseur (e) pouvant varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, est déposé sur un support (non représenté).

Par déflexion magnétique ou tout autre procédé équivalent, le faisceau d'ions effectue un balayage sinusoïdal, chaque portion de la bande étant irradiée à plusieurs reprises de sorte qu'une densité homogène de pores est obtenue sur toute la bande de film bombardé.

Après son refroidissement, le film bombardé 3 est soumis à :

- un traitement thermique global 4, de sorte que les défauts de structure ou « traces » formés dans le film polymère lors du bombardement ionique soient moins sensibles à l'attaque chimique ;
- une irradiation sélective 5 du film bombardé 3 traité thermiquement réactive certaines traces et les rend plus sensibles à l'attaque chimique 7 ultérieure ;

- une attaque chimique 7, effectuée dans une solution corrosive en présence d'un solvant organique.

5 Le traitement thermique 4 est effectué à une température comprise entre la température ambiante et 200°C environ, pendant un temps inférieur à quelques dizaines de minutes.

Lorsque le film polymère est en polycarbonate, le traitement thermique 4 est effectué à 150°C environ.

10

L'irradiation 5 peut être effectuée pendant un temps très court, par l'emploi d'un faisceau laser ou beaucoup plus long, de l'ordre de plusieurs heures pour une source d'énergie moins intense.

15 Dans une réalisation, l'irradiation 5 est effectuée en employant une longueur d'onde de l'ordre de 360nm, pour une puissance pouvant atteindre une dizaine de millijoule par micromètre carré.

20 Ainsi, par exemple, le film irradié sélectivement 6 est plongé dans une solution de soude caustique en présence de méthanol, d'éthanol ou d'isopropanol.

Les étapes de bombardement ionique 2, de traitement thermique 4, d'irradiation sélective 5 et d'attaque chimique 7, peuvent être réalisées en continu, éventuellement l'une directement à la suite de l'autre.

25

Après neutralisation, rinçage et séchage, un film continu de matériau polymère microporeux 8 est obtenu.

30 La membrane 9, non-poreuse, est issue de la membrane 3 ayant subi le traitement thermique 4 puis l'attaque chimique 7, mais n'ayant pas subi d'irradiation 5.

Dans une variante de réalisation de l'attaque chimique 7, un tensioactif est ajouté à la solution de soude pour améliorer le mouillage du film irradié 6 durant l'attaque 7.

5 Ainsi qu'il a été dit plus haut, la mise en œuvre conventionnelle des procédés d'attaque chimique 7 de films polymères ayant subi un bombardement ionique 2 conduit à la formation de pores de diamètre variable d'un bord à l'autre de ces films.

10 Les inventeurs ont mené des investigations poussées afin tant de proposer une explication à cette forme irrégulière des pores que de proposer un procédé de fabrication de films polymères microporeux dont les pores présentent une forme générale cylindrique.

15 Les résultats expérimentaux obtenus vont être présentés ci-dessous en références à des modes de réalisation de l'invention.

Un film initial de PCc, de marque Makrofol™, de 10 microns d'épaisseur (e) et un film initial de PCa de marque Lexan™ ont été soumis chacun à une pré-  
20 attaque légère Préal et une pré-attaque intense Préai, de sorte à enlever une épaisseur de 0,5 microns et 2,0 microns sur chaque face des films, respectivement.

Les épaisseurs enlevées ont été mesurées par gravimétrie.

25 Les films prétraités ont été ensuite soumis à un bombardement ionique 2, au Centre de Recherche du Cyclotron, à Louvain-la-Neuve.

Des ions  $\text{Ar}^{9+}$  ont été utilisés, sous une tension d'accélération de 5,5MeV/amu.

30 Les films bombardés 3 ont ensuite été soumis à un traitement thermique 4 (150°C pendant 15 mn) et à une irradiation 5 aux ultraviolets au travers d'un masque (non représenté).

Les films irradiés 6 ont ensuite été soumis à une attaque chimique selon deux modalités :

- une attaque chimique 7a dite « lente », dans un bain contenant de la soude caustique à 0,5N en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C durant environ 260mn ;
- une attaque chimique 7b dite « rapide », dans un bain contenant de la soude caustique à 2N, en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C, durant environ 30 mn.

Dans les deux cas d'attaque chimique 7a, 7b, un surfactant à été ajouté à la solution pour augmenter le mouillage du film irradié 6 durant l'attaque.

Après l'attaque chimique 7a, 7b, les films microporeux 8 obtenus ont été lavés :

- dans une solution aqueuse d'acide acétique à environ 15%, à une température d'environ 70°C, durant environ 15 minutes ;
- puis dans de l'eau déminéralisée, à une température d'environ 70°C, durant environ 15 minutes et plus, jusqu'à obtention d'un pH neutre.

Les films ont ensuite été revêtus de polyvinylpyrrolidone ou PVP pour accroître leur caractère hydrophile, puis séchés à l'air chaud.

On se rapporte maintenant aux figures 2 et 3.

Les films microporeux 8 ont ensuite été soumis à une électrolyse 10 effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes, à température ambiante, telle qu'une cellule de galvanoplastie, à compartiment en Téflon™ avec une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel.

Une bi-couche métallique 13, servant d'électrodes, est appliquée sur l'une des faces du film microporeux 8.

Cette bi-couche 13 comprend :

- une première couche 13b, d'adhésion, de chrome, de 10 à 20nm d'épaisseur, directement appliquée sur l'une des faces du film microporeux 8 ;

- une seconde couche 13a, d'or, de 500nm à 1micron d'épaisseur, appliquée sur la première couche 13b et en contact direct avec l'atmosphère.

L'électrolyse 10 est effectuée, par exemple :

- 5 - avec une solution comprenant 50g/l de  $\text{CoSO}_4$  et 30g/l de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , sous une différence de potentiel de  $-0,1\text{V}$ , pour la réalisation de filaments métalliques 12 ;
- avec une solution comprenant 0,1M de pyrrole et 0,1M de  $\text{LiClO}_4$ , sous une différence de potentiel de  $+0,8\text{V}$ , pour la réalisation de filaments en polymère 14.

10

Au terme de la galvanoplastie, la matrice en polycarbonate des films microporeux a été dissoute lors de l'étape 11, dans du dichlorométhane.

15

Les filaments 12 ou 14 obtenus peuvent être filtrés grâce par exemple à une membrane en argent.

20

Les films polymères microporeux 8 et les filaments 12 ou 14 obtenus ont été observés au microscope électronique à effet de champ (DSM 982 Gemini de la société LEO).

25

Des images de résolution satisfaisante ont été obtenues pour des grossissements allant jusqu'à 200 000, sous tension d'accélération de 400V, sans dépôt métallique sur les échantillons à observer.

Les paramètres suivants ont été mesurés :

- diamètre moyen des filaments, à mi-longueur (MWD) ;
- diamètre moyen des pores en surface de film microporeux 8 (MPS).

30

Un étalonnage, grâce à des nanosphères (Calibrated nanosphères™ de la société Duke Scientific Corp.) de diamètre moyen de 30nm a été effectué au préalable.

Par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), une mesure de la distribution des tailles de pores contenus dans les membranes microporeuses 8

a été effectuée (E.Ferain, R.Legras, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B131, 1997, p.97).

5 Une valeur moyenne de taille des pores (APS) et un écart type dans la distribution des diamètres de pores ont été déduits de ces mesures d'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

10 L'étude des variations des paramètres MWD, MPS et APS définis ci-dessus, en fonction du temps d'attaque chimique, pour les attaques lentes et rapides d'un film en PCc de type Makrofol™ a montré que :

- les filaments obtenus ont des diamètres MWD supérieurs à la taille des pores en surface des films microporeux 8, que l'attaque chimique soit lente ou rapide et quel que soit le temps d'attaque considéré, les filaments obtenus présentant une forme en cure dents ;
- 15 - la différence entre les valeurs de diamètre des filaments MWD et les diamètres MPS des pores en surface de film microporeux 8 est plus faible pour l'attaque chimique lente 7a que pour l'attaque chimique rapide 7b (15nm environ contre 30 nm environ) ;
- les variations des valeurs MPS et MWD, en fonction du temps d'attaque, 20 sont semblables, pour un type d'attaque 7a, 7b donné ;
- les valeurs moyennes de diamètres des pores dans le film PCc, après attaque lente 7a, mesurées par SAXS, sont comprises entre les valeurs de diamètres des filaments à mi-longueur MWD et les valeurs des diamètres des pores en surface de film MPS.

25

L'étude des variations des paramètres MWD, MPS, en fonction du temps d'attaque, pour une attaque rapide 7b d'un film en PCa de type Lexan™, pour des films ayant subis une pré-attaque légère Préal et pour des films non-préattaqués a montré que :

- 30 - une pré-attaque légère Préal réduit l'écart entre les valeurs des diamètres des filaments MWD et les valeurs des diamètres MPS des pores en surface de films microporeux 8, par rapport à un film non pré-attaqué (30nm environ contre 10nm environ) ;

- la pré-attaque ne modifie pas le taux de variation de MPS ou MWD en fonction du temps d'attaque.

5 L'étude des variations des paramètres MWD, MPS et APS, en fonction du temps d'attaque, pour une attaque lente 7a d'un film en PCa de type Lexan™, pour des films ayant subis une pré-attaque intense Préai a montré que les valeurs des paramètres MWD, MPS et APS sont sensiblement confondues, pour une gamme de temps d'attaque lente 7a donnée, de sorte que les pores formés dans le film peuvent être considérés comme cylindriques.

10

Les filaments en polypyrrole 14 obtenus après dépôt électrolytique (étape 10) dans les pores d'un film en PCa ayant subit une pré-attaque intense Préai et dissolution (étape 11) de ce film en polycarbonate présentent d'ailleurs une forme cylindrique très régulière.

15

Les filaments obtenus à partir de PCa présentent une rugosité plus faible que ceux obtenus à partir de PCc.

20

Cette observation doit probablement être corrélée à la taille plus importante des cristallites dans les films PCc type Makrofol™ que dans les films PCa type Lexan™ utilisés ici, conduisant à des irrégularités dans les chemins d'attaque chimique formant les pores.

25

Les pores obtenus pour des films en PCa ayant subit une pré-attaque intense Préai présentent des distributions de diamètres moyens à écarts types plus faibles que ceux obtenus pour les pores des films en PCc.

30

Les pertes d'épaisseur mesurées par gravimétrie, pour des temps d'attaque croissants de films en PCa, PCc et PCa fortement pré-attaqués, non soumis au bombardement ionique 2, sont sensiblement identiques pour les deux premiers microns d'épaisseur des films.

Par conséquent, il ne semble pas exister de couche superficielle plus résistante à l'attaque chimique 7, contrairement aux hypothèses parfois retenues dans la littérature.

5     Au total, les résultats expérimentaux ci-dessus présentés ont permis d'établir une forte influence positive d'une pré-attaque des films avant bombardement ionique 2, cette pré-attaque permettant l'obtention de pores sensiblement cylindriques et non en « cure-dents » ou en « cigares » comme dans les procédés antérieurs.

10

Cette influence de la pré-attaque reste d'origine précise indéterminée.

La géométrie des pores obtenus permet la réalisation de nanofilaments ou nanotubes en métal ou en polymère, ces filaments pouvant avoir une surface  
15     lisse et une forme cylindrique sur des longueurs variant entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de microns.

20

De tels nanofilaments ou nanotubes sont de très grand intérêt pour des applications électroniques, optiques ou biomédicales par exemple.

Par ailleurs, le contrôle précis de la porosité tridimensionnelle dans des films en polymères permet la réalisation de filtres très utiles dans les domaines médicaux ou dans le traitement des eaux.

25

Le procédé de l'invention peut également trouver une application dans le domaine de la connectique.

30

La mise en place d'une feuille de polymère, par exemple de 100 nanomètres d'épaisseur sur un circuit électronique lui-même placé sur un substrat, et l'application du procédé décrit auparavant audit polymère permet la connection des nanofilaments audit circuit électronique.

## REVENDICATIONS

5 1- Procédé de création de pores de taille nanométrique à micrométrique dans un matériau polymère en feuille mince (1) pouvant être supportée, comprenant un bombardement ionique (2) suivi d'une attaque chimique (7), caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement thermique global (4) et une étape d'irradiation sélective (5) du film polymère qui ont lieu après le bombardement ionique (2) et avant l'attaque chimique (7).

10

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique global (4) et l'irradiation sélective (5) du matériau polymère bombardé (3) sont effectués simultanément.

15

3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'irradiation sélective (5) est effectuée après le traitement thermique (4) du matériau polymère bombardé (3).

20

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation sélective (5) est effectuée à l'aide d'une source UV et au travers d'un masque.

25

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation sélective (5) est effectuée à l'aide d'un faisceau laser UV.

30

6- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de pré-attaque du matériau polymère, préalablement au bombardement ionique (2) réduisant l'épaisseur (e) de la feuille de matériau polymère (1).

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau polymère est choisi parmi le groupe comprenant les polyesters saturés tels que polytéréphtalate d'éthylène, les polyesters d'acide carbonique

tels que polycarbonate élaboré à partir de bis-phénol A (Bis (hydroxy-4 phénol)-2,2 propane), les polyéthers aromatiques, les polysulfones, les polyoléfines, les acétates de cellulose et nitrates de cellulose.

- 5 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la feuille de matière polymère (1) présente initialement et notamment avant pré-attaque éventuelle, une épaisseur (e) comprise entre quelques microns et une centaine de microns.
- 10 9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la pré-attaque est conduite jusqu'à ablation d'une épaisseur comprise entre 0,5 microns et 3 microns environ sur chaque face de ladite feuille (1).
- 15 10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le matériau polymère est un polycarbonate amorphe de 25 microns d'épaisseur (e) environ avant pré-attaque.
- 20 11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le matériau polymère est un polycarbonate cristallin de 10 microns d'épaisseur (e) environ avant pré-attaque.
- 25 12- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bombardement ionique (2) est effectué par un faisceau d'ions issus de préférence de gaz rares tel que l'argon, d'énergie voisine de 2MeV par nucléon, le faisceau ayant une intensité comprise entre  $10^6$  et  $10^{13}$  ions par seconde.
- 30 13- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'attaque chimique (7) est dite lente et est effectuée dans un bain contenant de la soude caustique à 0,5N en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C, durant environ 260mn.
- 14- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'attaque chimique (7) est dite rapide et est effectuée dans un bain

contenant de la soude caustique à 2N, en solution aqueuse, à une température d'environ 70°C, durant environ 30 mn.

5 15- Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le bain d'attaque chimique (7) comprend un solvant organique.

10 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi le groupe comprenant le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol.

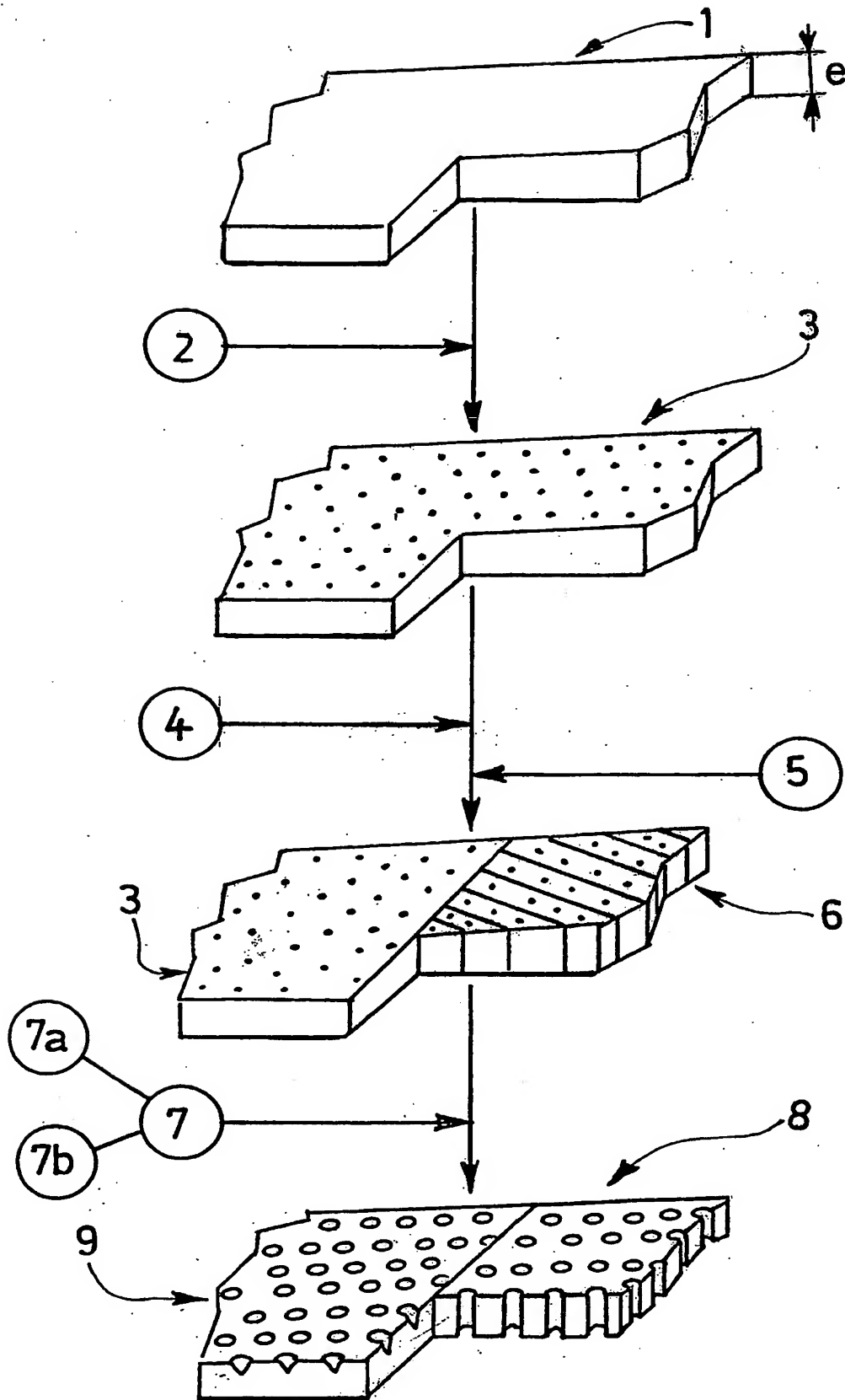
17- Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'attaque chimique (7) est effectuée en présence d'un surfactant.

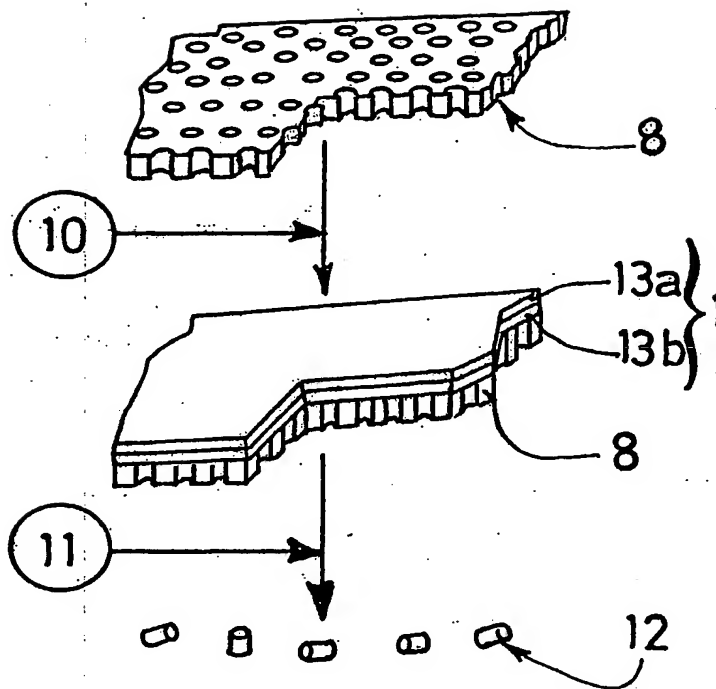
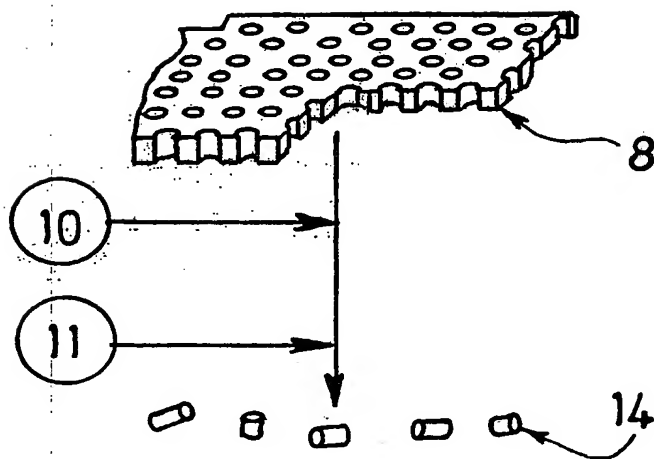
15 18- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les films microporeux (8) obtenus après attaque chimique (7) sont lavés jusqu'à neutralisation du pH, rincés et séchés.

20 19- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le lavage des films microporeux (8) est réalisé dans une solution aqueuse d'acide acétique à 15% environ, à une température d'environ 70°C durant environ 15 minutes ; puis dans de l'eau déminéralisée, à une température d'environ 70°C, durant environ 15 minutes et plus, jusqu'à obtention d'un pH neutre.

25 20- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué en continu.

30 21- Film microporeux en matériau polymère élaboré par mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme matrice en vue de l'élaboration de filaments micrométriques en métal (12) ou en polymère (14).

**FIG.1**

FIG. 2FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 00/13406

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 B01D69/02 B26F1/31 B23K26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B26F B23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 87 05850 A (UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN) 8 October 1987 (1987-10-08) claims 1-16 & US 4 956 219 A 11 September 1990 (1990-09-11) cited in the application ---	1-21
A	WO 98 30317 A (MORPHOMETRIX TECHNOLOGIES) 16 July 1998 (1998-07-16) cited in the application claims; figures ---	1
A	US 3 713 921 A (R.L.FLEISCHER ET AL) 30 January 1973 (1973-01-30) cited in the application claims ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2001

Date of mailing of the international search report

23/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/EP 00/13406

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 852 134 A (CH.P.BEAN) 3 December 1974 (1974-12-03) cited in the application claims	1
A	US 5 234 538 A (H.B.LÜCK) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application claims 1-10	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Ir cation No  
 PCT/EP 00/13406

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8705850	A	08-10-1987	FR 2597391 A	23-10-1987
			AT 73042 T	15-03-1992
			CA 1288875 A	10-09-1991
			DE 3777051 A	09-04-1992
			DE 3777051 D	09-04-1992
			EP 0262187 A	06-04-1988
			JP 2518881 B	31-07-1996
			JP 1500577 T	01-03-1989
			US 4956219 A	11-09-1990
WO 9830317	A	16-07-1998	AU 1362597 A	03-08-1998
US 3713921	A	30-01-1973	NONE	
US 3852134	A	03-12-1974	DE 2021902 A	03-08-1972
			FR 2047340 A	12-03-1971
			GB 1305777 A	07-02-1973
US 5234538	A	10-08-1993	DE 4103853 A	13-08-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. Date No  
PCT/EP 00/13406

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01D67/00 B01D69/02 B26F1/31 B23K26/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B01D B26F B23K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 87 05850 A (UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN) 8 octobre 1987 (1987-10-08) revendications 1-16 & US 4 956 219 A 11 septembre 1990 (1990-09-11) cité dans la demande	1-21
A	WO 98 30317 A (MORPHOMETRIX TECHNOLOGIES) 16 juillet 1998 (1998-07-16) cité dans la demande revendications; figures	1
A	US 3 713 921 A (R.L.FLEISCHER ET AL) 30 janvier 1973 (1973-01-30) cité dans la demande revendications	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 mai 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D.                      le No  
PCT/EP 00/13406

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 852 134 A (CH.P.BEAN) 3 décembre 1974 (1974-12-03) cité dans la demande revendications	1
A	US 5 234 538 A (H.B.LÜCK) 10 août 1993 (1993-08-10) cité dans la demande revendications 1-10	1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De ationale No  
PCT/EP 00/13406

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8705850	A	08-10-1987	FR 2597391 A 23-10-1987 AT 73042 T 15-03-1992 CA 1288875 A 10-09-1991 DE 3777051 A 09-04-1992 DE 3777051 D 09-04-1992 EP 0262187 A 06-04-1988 JP 2518881 B 31-07-1996 JP 1500577 T 01-03-1989 US 4956219 A 11-09-1990
WO 9830317	A	16-07-1998	AU 1362597 A 03-08-1998
US 3713921	A	30-01-1973	AUCUN
US 3852134	A	03-12-1974	DE 2021902 A 03-08-1972 FR 2047340 A 12-03-1971 GB 1305777 A 07-02-1973
US 5234538	A	10-08-1993	DE 4103853 A 13-08-1992

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)